

10586520

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/004546

International filing date: 26 December 2005 (26.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR

Number: 10-2005-0087305

Filing date: 20 September 2005 (20.09.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 31 January 2006 (31.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

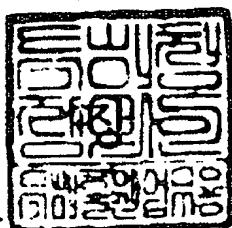
출 원 번 호 : 특허출원 2005년 제 0087305 호
Application Number 10-2005-0087305

출 원 일 자 : 2005년 09월 20일
Date of Application SEP 20, 2005

출 원 인 : 웅진코웨이주식회사
Applicant(s) WOONGJIN COWAY CO.,LTD

2006 년 01 월 19 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2005.09.20
【발명의 국문명칭】 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법 및 이로부터 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막
【발명의 영문명칭】 PREPARATION METHOD OF POLYAMIDE REVERSE OSMOSIS COMPOSITE MEMBRANE AND POLYAMIDE REVERSE OSMOSIS COMPOSITE MEMBRANE PREPARED THEREFROM
【출원인】
【명칭】 웅진코웨이주식회사
【출원인코드】 1-1998-002952-5
【대리인】
【성명】 이봉진
【대리인코드】 9-2002-000137-2
【포괄위임등록번호】 2005-056007-0
【대리인】
【성명】 장수영
【대리인코드】 9-2004-000058-4
【포괄위임등록번호】 2005-056008-7
【발명자】
【성명】 유제강
【성명의 영문표기】 YOO JE KANG
【주민등록번호】 600306-1446714
【우편번호】 134-072
【주소】 서울 강동구 명일2동 44 신동아아파트 8-309
【국적】 KR

【발명자】

【성명】 이선용
【성명의 영문표기】 LEE SUN YONG
【주민등록번호】 651228-1074219
【우편번호】 139-780
【주소】 서울 노원구 공릉2동 태능현대아파트 10-205
【국적】 KR

【발명자】

【성명】 김연국
【성명의 영문표기】 KIM YOUN KOOK
【주민등록번호】 710314-1446722
【우편번호】 143-220)
【주소】 서울 광진구 중곡동 149-5번지
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
이봉진 (인) 대리인
장수영 (인)

【수수료】

【기본출원료】	0 면	38,000 원
【가산출원료】	27 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	10 항	429,000 원
【합계】		467,000 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법 및 이로부터 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 아민수용액과 아민반응성 화합물을 계면중합하여 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하는 방법에 있어서, (a) 나관능성 방향족 아민 단량체를 포함하는 아민수용액과 아민반응성 화합물인 다관능성 아실할라이드 단량체를 포함하는 아민반응성 화합물의 유기용액을 다공성 지지체 표면에 접촉시켜 계면중합으로 활성층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 활성층 형성 후 다관능성 3급 알콜아민 0.1 내지 100중량%를 포함하는 수용액에 상기 계면중합으로 형성된 역삼투 복합막의 활성층을 접촉시키 후처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법 및 이로부터 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막에 관한 것이다.

본 발명은 다관능성 3급 알콜아민을 후처리제로 사용함으로써, 종래 여러 후처리제 또는 후처리방법을 사용한 경우에 비하여 보다 향상된 투수성과 염배제율을 갖는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조를 가능하게 한다.

【색인어】

폴리아미드, 역삼투 복합막, 다관능성 3급 알콜아민, 후처리, 건조

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법 및 이로부터 제조된 폴리아미드 역삼투
복합막(PREPARATION METHOD OF POLYAMIDE REVERSE OSMOSIS COMPOSITE MEMBRANE AND
POLYAMIDE REVERSE OSMOSIS COMPOSITE MEMBRANE PREPARED THEREFROM)

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> [산업상 이용 분야]
- <2> 본 발명은 폴리아미드 역삼투 복합막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다관능성 3급 알콜아민을 후처리제로 사용함으로써, 종래 여러 후처리제 또는 후처리방법을 사용한 경우에 비하여 보다 향상된 투수성과 염배제율을 갖는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조를 가능하게 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법 및 이로부터 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막에 관한 것이다.
- <3> [종래 기술]
- <4> 물은 공기와 더불어 인간을 비롯한 모든 생물이 살아가는데 꼭 필요한 자원으로 그 양과 질은 인간뿐만이 아닌 지구의 생명에 매우 큰 영향을 미친다. 과학과 산업의 발달로 수자원의 활용범위가 더 넓어지고, 그 중요성이 더욱 높아지고 있는

현실을 감안한다면 양질의 수자원 확보는 지구의 생명을 유지하는 데 있어서 매우 중요한 문제이다. 현재 전 세계의 물은 부족과 오염이라는 이중고에 시달리고 있는데 그 사용량은 계속해서 증가 추세를 보이고 있어, 현실적으로 사용 가능한 수자원 확보는 더욱 어려워진 상황이다. UN 조사에 따르면 세계 인구의 약 1/5에 달하는 12억명이 안전한 음용수(Safe Drinking Water) 부족 현상을 겪고 있으며, 이보다 두 배나 많은 24억명이 하수도시설이 없는 상태에서 물을 마시고 있는 것으로 나타났다. 이러한 수자원에 대한 부실한 관리로 매년 전 세계 인구 중, 3백만명 이상이 비위생적인 물로 인해 목숨을 잃고 있는 상황이다.

<5> 한편, 해수는 전세계 물의 양 중 70% 이상을 차지하는 것으로 보고 되고 있다. 그러나 해수에는 염분, 각종 염 등의 불순물이 다량 포함되어 있어, 해수를 직접적으로 산업용수, 농업용수, 가정용수 등의 용도로 사용할 수는 없다. 따라서 이러한 해수나 염수로부터 각종 염을 제거하여 인간이 실생활에 여의 용도로 이용하기 위하여 해수나 염수로부터 각종 염 등의 불순물을 제거하여 단수화하는 과정이 필수적인데, 이러한 단수화과정에 역삼투 복합막이 핵심부품으로 사용된다.

<6> 일반적인 역삼투 복합막 구조는 기계적 강도를 제공하는 다공성 구조의 고분자 지지체 위에 블리 특성을 갖는 얇은 활성층으로 구성된다. 특히 폴리아미드 활성층은 다관능성 아민과 다관능성 아실할라이드의 계면증합으로 형성되어진다. 이러한 폴리아미드 복합막의 예는 1981년 캐도토(Cadotte)의 미국특허 제4,277,344호

에 기술되어 있다. 이 특허에서는 적어도 2개 이상의 1급 아민 그룹을 가지고 있는 다관능성 방향족 아민과 적어도 3개 이상의 아실할라이드 그룹을 갖고 있는 다관능성 아실할라이드 간의 계면증합에 의한 방향족 폴리아미드 활성층 형성을 기술하고 있다. 이 특허에서 기술하고 있는 자세한 방법은 폴리су핀 지지체를 1,3-페닐렌디아민(1,3-phenylene diamine)의 수용액에 침지시킨 후 지지체 표면의 과량의 메타-페닐렌디아민(MPD) 수용액을 제거하고 트리메조일클로라이드(Trimesoyl chloride, TMC)가 녹아 있는 프레온 용액을 도포하여 계면증합을 진행하였으며, 이때 계면증합 시간은 10초로 하였다. 그리고 계면증합이 완료된 후 역삼투 복합막을 상온에서 건조하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 케노토의 역삼투 복합막은 높은 유량과 염배제율 성능을 나타내었지만, 이후 다양한 방법으로 유량과 염배제율 성능을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되었다.

<7> 그 일예로, 1989년 미국특허 제4,872,984호에서 토마스케(Tomaschke)는 다공성 지지체 위에 적어도 두 개 이상의 반응성 아민 그룹을 가지고 있는 다관능성 방향족 아민 단량체와 단량체 3급 아민과 강산에 의해 형성되는 아민염 화합물을 포함한 수용성 용액과 방향족 다관능성 아실할라이드 화합물이 포함되어 있는 유기용액을 계면에서 접촉시켜 계면증합에 의해 역삼투 복합막을 제조하는데, 이때 수용액에 포함되는 아민염 화합물은 단량체(monomeric) 아민으로 3급 아민과 강산에 의해 형성되는 3급 아민염 또는 4급 아민염으로 구성되어 진다. 이때 사용된 아민 중 단량체 3급 아민류로는 트리알킬아민류인 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필

아민, N-알킬시클로알리파닉아민류로 1-메틸피페리딘, N,N-디알킬아민류로 N,N-디메틸에틸아민, N,N-디에틸메틸아민, N,N-디알킬에단올아민류로 N,N-디메틸에단올아민 등이 사용되었고, 4급 아민류로는 테드라알킬암모늄 히드록사이드류인 테드라메틸암모늄 히드록사이드, 테드라에틸암모늄 히드록사이드, 벤진트리알킬암모늄 히드록사이드류인 벤질트리에틸암모늄 히드록사이드, 벤진트리프로필 히드록사이드 또 는 이들의 혼합물 등이 사용되었다.

<8> 또 다른 예로, 1996년 미국특허 제5,576,057호에서 히로세(Hirose)는 역삼투복합막을 제조함에 있어, 아민수용액에 알코올을 10~50 중량% 첨가함으로써 막의 유량을 개선할 수 있다는 특허를 제시하였다. 이때 사용한 알코올은 에탄올, 프로판올, 부탄올, 부틸 알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 이소부틸 알코올, 이소프로필 알코올, 2-에틸부탄올, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 사이클로헥산올, 테트라히드로페퓨릴알코올, 네오펜틸 글리콜, t-부탄올, 벤질 알코올, 4-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-2-부탄올, 펜닐 알코올, 아릴 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 브리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜단디올, 헥산디올, 글리세롤 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다고 하였다. 그러나 1차 용액에 알코올을 첨가하여 역삼투 복합막을 제조함에 있어, 1차 용액과 2차 용액의 용해도 차이가 7~15 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 이어야 하며, 15 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 이상일 경우 두 용액의 표면에서 계면증합법에 의해 활성층은 형성되나 투수성이 감소하는 문제점이 있었다. 위와 같은 방법으로 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막의 성능은 29~42 [LMH]의 두과량과

99.4~99.5%의 제거율을 나타냄으로써 알코올을 첨가하지 않은 경우 (25 [LMH]의 투과량과 99.6%의 제거율)와 비교하여 투수성이 향상되는 결과를 보였으나 기존의 폴리아미드 역삼투 복합막 성능과 비교하여 미량의 알코올 첨가시 그 효과가 미미하며 과량의 알코올 첨가 시 아민수용액과 아실할라이드 유기용액의 용해도 차이 감소에 의해 계면에서의 중합반응이 진행되지 않아 상대적으로 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막의 염배제율이 감소하는 단점이 있었다.

<9> 또 다른 예로, 미국특허 제4,950,404호에서 채우(Chau)는 아민수용액에 극성 비양자성 용매를 첨가하여 다관능성 아실할라이드를 포함하는 유기용액과 접촉시켜 지지체 표면에서 계면중합법에 의해 역삼투 복합막을 제조하는 방법을 제시하였으며, 이때 사용한 극성 비양자성 용매로는 N-메틸피롤리돈, 2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아마이드, 디옥산, 피리딘, 루티딘, 피코린, 테트라하이드로퓨란, 설포란, 설포렌, 헥사메틸포스포아마이드, 트리에틸포스파이트, N,N-디메틸아세트아마이드, N,N-디메틸프로파온아마이드가 바람직하다고 하였다.

<10> 또한 채우(Chau)는 미국특허 제4,983,291호에서 제조된 역삼투 복합막을 아스크로브산(ascorbic acid), 염산, 시트르산(citric acid), 술팜산(sulfamic acid), 타르타르산(tartaric acid), 에틸enediaminetetraacetic acid), p-토루엔су노닉산(p-toluenesulfonic acid), L-리신하이드로클로라이드(L-lysine hydrochloride), 글리신(glycine)과 같은 산이

포함되어 있는 용액과 접촉시켜 후처리 공정 단계를 거친 후 일정 온도 (상온~170 °C)에서 일정 시간 (1분~120분) 건조하는 제조 방법을 제시하였다. 그러나 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막이 고투수성을 갖기 위해 비양자성 용매를 첨가할 경우 비양자성 용매의 조성비가 증가됨에 따라 상대적으로 역삼투 복합막의 염배제율이 감소하는 결과를 보여주고 있으며, 제조된 역삼투 복합막을 산이 포함되어 있는 용액과 접촉시킨 후 100°C에서 건조 단계를 거친 역삼투 복합막의 경우 산을 미량 첨가하였을 때 막의 성능 효과가 미미하였으며, 산을 과량 첨가하였을 때 막의 투수성은 증가하였으나 상대적으로 염배제율이 감소하는 결과를 보여주었다. 또한 산이 포함된 용액과 접촉시킨 후 170°C 고온의 건조 단계를 거친 역삼투 복합막의 투수성이 감소하는 결과를 보였다.

<11>

<12> 또 다른 예로, 2001년 미국특허 제6,245,234호에서 구사영(Ja-Young Koo)은 역삼투 복합막의 투수성 향상을 위해 아민수용액에 탄화수소 알카 주사슬에 치환된 3급 아민이 2개 이상으로 이루어진 다관능성(polyfunctional) 3급 아민을 강산과 함께 첨가함으로써, 다관능성 3급 아민염을 형성하였으며 또한 구성용매를 첨가하여 폴리아미드 역삼투 복합막의 투수성 향상을 꾀하고자 하였다. 이때 아민수용액에 첨가되는 다관능성 3급 아민으로 $N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민$, $N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민$, $N,N,N',N'-테트라메틸-2-부텐-1,4-디아민$, $N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민$, $N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민$, $N,N,N',N'-테트라메틸-1,8-옥탄디아민$, $N,N,N',N'-테트라메틸-1,7-헵탄디아민$,

N,N,N',N' -테트라메틸-1,5-펜탄디아민, N,N,N',N' -테트라에틸-1,4-부탄디아민,

N,N,N',N' -테트라에틸-1,3-부탄디아민, N,N,N',N' -테트라에틸-1,3-프로판디아민,

1,4-디메틸피페라진, N,N,N',N' -테트라에틸렌디아민이 바람직하며, 이때 3급 아민과 강산의 몰비는 1:0~1:1 범위임을 제시하였다. 또한 극성용매로는 2-메톡시 에탄올(2-methoxyethanol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol), 2-프로포시에탄올(2-propoxyethanol), 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol), t-부틸메틸 에테르(t-butylmethyl ether), 1,3-헵тан디올(1,3-heptanediol), 2-에틸-1,3-헥산디올(2-ethyl-1,3-hexanediol), 디메틸 셀록사이드(dimethyl sulfoxide), 테트라메틸 셀록사이드(tetramethyl sulfoxide), 부틸 셀록사이드(butyl sulfoxide), 메틸페닐 셀록사이드(methylphenyl sulfoxide) 등이 바람직하다고 하였다.

<13> 또한 2002년 미국특허 제6,368,507호에서 구자영은 역삼투 복합막 제조에 있어, 다관능성 아민, 극성용매, 3급 아민염과 3급 아민을 포함하는 염 화합물을 포함하는 아민수용액과 다관능성 아실할라이드, 다관능성 슬포닐 할라이드 또는 다관능성 이소시아네이트를 포함하는 유기용액과의 반응에 의해 역삼투 복합막을 제조하는 방법을 제시하였다. 이때 다관능성 아민과 강산의 몰비는 1:1에서 다관능성 3. 급 아민의 아민 그룹의 수(n)보다 적은 1:n의 범위에서 제조함을 제시하였다.

<14> 또한 1998년 미국특허 제5,755,964호에서 미콜스(Mickols)는 역삼투 복합막의 투수성 향상을 위해 폴리아미드 식별층을 암모니아 또는 특정 알킬아민으로 처

리하는 공정으로 폴리아미드 식별층을 갖는 역삼투 복합막 또는 나노 여과 복합막의 유량을 증가시키는 방법을 제시하였다. 상기 발명에서 제시하는 유용한 아민으로는 알킬 그룹의 탄소원자 1개 내지 2개가 하이드록시, 페닐 및 아미노로부터 선택된 치환체 1개 이상으로 임의로 추가될 수 있는 알킬 그룹 1개 이상으로 치환된 암모니아, 부틸아민, 사이클로헥실아민, 1,6-헥산디아민 및 이들의 혼합물 등을 예로 들어 설명하고 있다. 또한 바람직한 암모니아 물질로는 디메틸아민(dimethylamine), 트리메틸아민(trimethylamine), 에틸아민(ethylamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), N,N-디메틸 에탄올아민(N,N-dimethylethanamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine) 및 벤질아민(benzylamine)을 예로 들었다. 상기 특허에서 미콜스가 제안한 역삼투 복합막 및 나노 여과 복합막의 제조방법은 다관능성 방향족 아민 단량체를 포함하는 아민수용액과 다관능성 아실 할라이드 단량체를 포함하는 유기용액을 다공성 지지체 표면에서 접촉시킴으로써 계면중합법에 의해 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하고, 폴리아미드 식별층과 접촉시키는 후처리 단계에서 사용되는 아민으로 하이드록시, 페닐 및 아미노 그룹으로부터 선택된 치환체 1개 이상으로 추가로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 2의 알킬 그룹 1 내지 3 개로 치환된 아민, 부틸아민, 사이클로헥실아민, 1,6-헥산디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 아민 수용액을 폴리아미드 식별층과 접촉시키고, 이때 아민 수용액의 농도는 5 내지 100중량%이며 pH가 7 내지 12인 아민과 0 내지 130°C에서 15초 내지 5일 동안 접촉시키는 단계가 필수적이다고 제시하고 있다. 또한 미콜스는 폴리아미드 식별층이 아민수용액과 접촉한 후 60 내지 80°C의

온도에서 추가로 긴조단계도 실시할 수 있다고 하였다. 이와 같은 방법으로 복합박
이 역삼투막 또는 나노여과막 (nanofiltration membrane)으로 제조될 수 있음을 제
시하였다.

<15> 지금까지 살펴본 종래의 폴리아미드 역삼투 복합막의 투수성 향상을 방법을 요
약해보면, 크게 두 가지로 분류된다. 첫째, 1차조에 아민염이나 알코올 등 첨가제
를 첨가하는 방법으로서, 구체적으로는 아민수용액에 단량체 (monomeric) 3급 아민
과 강산에 의한 단량체 3급 아민염 또는 단량체 4급 아민염을 첨가하는 방법 또는
주사슬의 탄소수가 2~10개인 알칸에 2개 이상의 3급 아민 결사슬로 구성되는 다관
능성 (polyfunctional) 3급 아민과 강산에 의해 형성되는 다관능성 3급 아민염과
극성용매를 아민수용액에 첨가하는 방법 또는 아민수용액에 극성 비양자성 용매,
알코올 등을 첨가하는 방법이다. 둘째, 제조된 역삼투 복합막을 후처리하는 방법으
로서, 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막 활성층을 알킬 그룹의 탄소원자 1개 내지
2개가 하이드록시, 페닐 및 아미노로부터 선택된 치환제 1개 이상으로 임의로 추가
될 수 있는 알킬 그룹 1개 이상으로 치환된 아민 수용액에 접촉시키는 방법이다.

<16> 그러나 지금까지 소개된 상기 두 가지 방법 중 어느 방법을 통하여라도 투수
성과 염배제율 모두를 원하는 수준만큼 향상시킬 수 없었고, 특히 막 제조 후 후처
리를 통하여 투수성과 염배제율을 동시에 향상시키고자 하는 점에 초점을 맞춘 특
허를 찾아보기 힘들고, 상기에서 언급한 미국특허 제5,755,964호에서 미콜스

(Mickols)가 제시한 방법으로 폴리아미드 역삼투 복합막의 투수성 향상 결과를 얻을 수 있으나 상대적으로 낮은 염재제율로 인하여 바람직한 역삼투 복합막으로 사용되기에 부적합하다. 그러나 상기 미콜스 특허는 역삼투 복합막 성능과 비교하여 상대적으로 낮은 염배제율 성능을 갖는 반면 분자량 200 이상의 유기물을 효과적으로 제거할 수 있는 나노 여과막 제조를 위해 기존의 반응성 아민 단량체의 변화 없이 역삼투막을 나노 여과막으로 전환시킬 수 있는 나노 여과막 제조방법으로 분류될 수 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 알콜 그룹이 치환된 단화수소 결사슬로 구성된 3급 아민이 2개 이상 포함되어 있는 다관 능성 3급 알콜아민을 후처리 공정 단계에서 폴리아미드 활성층과 (1) 접촉시키는 단계 또는 (2) 건조시키는 단계를 포함하여 사용함으로써 종래 여러 종류의 후처리 제 또는 후처리 방법을 사용한 경우에 비하여 역삼투 복합막의 투수성 향상은 물론 NaCl 배제율이 95% 이상인 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법을 제공하는 것이다.

<18> 본 발명의 목적은 또한 상기 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법으로 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

- <19> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- <20> 아민수용액과 아민반응성 화합물을 계면증합하여 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하는 방법에 있어서,
- <21> (a) 나관능성 방향족 아민 단량체를 포함하는 아민수용액과 아민반응성 화합물인 다관능성 아실할라이드 단량체를 포함하는 아민반응성 화합물의 유기용액을 다공성 지지체 표면에 접촉시켜 계면증합으로 활성층을 형성하는 단계; 및
- <22> (b) 상기 활성층 형성 후 다관능성 3급 알콜아민 0.1 내시 100중량%를 포함하는 수용액에 상기 계면증합으로 형성된 역삼투 복합막의 활성층을 접촉시켜 후처리하는 단계
- <23> 를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법을 제공한다.
- <24> 본 발명은 또한,
- <25> 상기 방법으로 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막을 제공한다.

- <26> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <27> 본 발명의 발명자들은 공지의 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법에서, 제조된 막에 후처리제로서 다관능성 3급 알콜아민을 사용한 경우 종래 여러 종류의 후처리제 또는 후처리방법을 사용한 경우에 비하여 보다 향상된 투수성과 염배제율을

갖는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조가 가능하다는 사실을 발견하고, 또한 본 발명의 발명자들은 상기의 방법으로 막의 후처리 후 상온 내지 150°C에서 10초 내지 1시간동안 막을 건조시켰을 경우 막의 투수성과 염배제율이 더욱 향상된다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<28>

<29> 본 발명의 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법은 공지의 아민수용액과 아민반응성 화합물을 계면중합하여 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하는 방법에 추가로 (a) 다관능성 방향족 아민 단량체를 포함하는 아민수용액과 아민반응성 화합물인 다관능성 아실할라이드 단량체를 포함하는 아민반응성 화합물의 유기용액을 다공성 지지체 표면에서 접촉시켜 계면중합으로 활성층을 형성하고 (b) 상기 활성층 형성 후 다관능성 3급 알칼아민 0.1 내지 100중량%를 포함하는 수용액에 상기 계면중합으로 형성된 역삼투 복합막의 활성층을 접촉시켜 후처리하는 단계를 더욱 실시하는 것을 특징으로 한다.

<30> 상기 나관능성 방향족 아민 단량체는 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine), 1,3-페닐렌디아민(1,3-phenylenediamine), 2,5-디아미노톨루엔(2,5-diaminotoluene), 디페닐디아민(diphenyl diamine), 4-메톡시페닐렌디아민(4-methoxy-*m*-phenylenediamine), 또는 이의 혼합물이 바람직하다.

<31> 또한 상기 다관능성 방향족 아민 단량체를 포함하는 아민수용액과 계면중합하여 활성층을 형성하는 아민반응성 화합물은 트리메조일클로라이드(trimesoyl chloride, TMC), 테레프탈oyl 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC), 이소트

별로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC), 또는 이들의 혼합물 등의 다관능성 아실할라이드가 바람직하다. 또한 아민반응성 화합물의 유기 용매로는 헥산, 시클로헥산, 햅탄, 탄소수 8~12개의 알간, 프레온류의 할로겐 치환 탄화수소 또는 이들의 혼합 유기용매가 바람직하고, 특히 시제품으로 아이소파 C(Isopar C, Exxon 사)가 바람직하다.

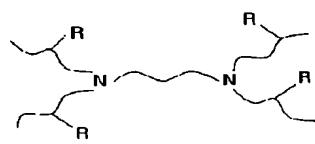
<32> 본 발명에서 막 형성 후 후처리제로 사용되는 다관능성 3급 알콜아민의 예로는 N,N,N',N'-테트라카이스(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민(N,N,N'N'-tetrakis(2-hydroxyl propyl)ethylenediamine), N,N,N'N'-테트라카이스(2-하이드록시에틸)에틸렌니아민(N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxylethyl)ethylenediamine), N,N,N',N'',N'''-펜타카이스(2-하이드록시프로필)디에틸렌트리아민(N,N,N',N'',N'''-pentakis(2-hydroxypropyl)diethylenetriamine), 2,2',2",2"-에틸렌디니트릴로테트라에탄올(2,2',2",2"-ethylenedinitriolotetraethanol), 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다.

<33> 본 발명에서 제시하는 다관능성 3급 알콜아민은 알콜 그룹이 치환된 탄화수소 결사슬(side-chain)을 갖는 3급 아민그룹이 2개 이상으로 이루어진 구조를 갖는 것이 바람직하고, 그 바람직한 화학식은 아래 화학식 1 및 2와 같다. 아래 화학식 1 및 2에서와 같이, 본 발명의 다관능성 3급 알콜아민은 탄화수소로 이루어진 알칸주사슬에 2개 이상의 3급 아민으로 구성되며, 이때 3급 아민의 탄화수소 결사슬에 1개 이상의 알콜 그룹을 포함하거나, 화학식 2와 같이 3급 아민의 탄화수소 결사슬에 1개 이상 3급 아민으로 구성되며, 3급 아민의 탄화수소 결사슬 또는 치환된 3급

아민의 탄화수소 결사슬에 1개 이상의 알콜 그룹을 포함하는 특성을 갖는다. 하기 화학식 1와 2에서 다관능성 3급 알콜아민을 구성하는 탄화수소 결사슬에 치환된 R은 알콜 그룹을 의미한다.

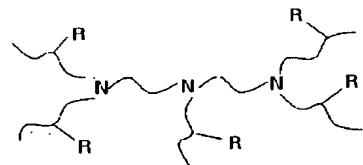
<34> 즉, 후처리제로서 알콜을 침가한 효과가 제대로 발휘되어 최종 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막의 투수성과 염배제율을 모두 높이기 위하여는 다관능성 3급 알콜아민 구조에서 알콜 그룹이 결사슬에 위치한 것이 바람직하다.

<35> [화학식 1]



<36>

[화학식 2]



<39> 상기 구조와 같은 다관능성 3급 알콜아민을 후처리제로 사용하면 다관능성 3급 알콜아민을 구성하고 있는 알콜 그룹의 영향으로 폴리아미드 역삼투 복합막의 투수성 및 염배제율을 현저히 향상시키는 결과를 기대할 수 있다. 트리에탄올아민과 같은 아민을 후처리에 사용한 경우 일반적으로 3급 아민의 결사슬 말단에 치환된 알콜 그룹의 수가 증가할수록 막의 투수성은 증가하는 반면 염배제율이 감소하

는 단점이 있다. 그러나 본 발명에서는 종래 1개의 3급 아민 결사슬 말단에 알콜 그룹이 존재하는 아민을 사용한 경우에 비하여 3급 아민의 수가 2개 이상이므로 치환된 알콜 그룹의 수가 증가함으로써 막의 투수성 향상이 현저하고, 또한 후처리 단계 후 고온에서 건조 단계를 더욱 실시함으로써 다관능성 3급 알콜아민 첨가에 따른 염배제율 감소를 최소화 할 수 있다.

<40>

<41> 후처리단계는 폴리아미드 활성층을 형성 후 다관능성 3급 알콜아민 0.1 내지 100중량%를 포함하는 수용액에 상기 계면증합으로 형성된 역삼투 복합막의 활성층을 접촉시키는 방법으로 진행된다. 다관능성 3급 알콜아민 함량이 100중량%인 경우 다관능성 3급 알콜아민만으로 후처리단계를 실시하는 경우라 볼 수 있다. 후처리단계에 사용되는 다관능성 3급 알콜아민 수용액 중 다관능성 3급 알콜아민의 함량은 1 내지 50중량%가 보다 바람직하다. 이는 고농도의 다관능성 3급 알콜아민 수용액을 폴리아미드 활성층과 접촉하여 제조 할 경우 고투수성을 갖는 반면 염배제율이 감소하는 단점이 있다.

<42> 이상 설명한 후처리방법으로도 폴리아미드 역삼투 복합막의 투수성과 염배제율을 모두 향상시킬 수 있으나 후처리 후 추가로 건조단계를 더욱 실시하면 역삼투 복합막의 투수성과 염배제율을 한층 더 향상시킬 수 있다.

<43> 통상 역삼투 복합막 제조시 건조단계는 상온에서 진행되는 것이 일반적이나, 본 발명에서 건조단계를 더욱 실시할 경우 건조조건은 85 내지 150°C에서 10초 내

지 1시간동안 건조시키는 것이다. 건조온도가 85 °C 미만이면 후처리제로 사용한 다관능성 3급 알콜아민의 침가 효과를 얻을 수 없어 상대적으로 폴리아미드 역삼투 복합막이 고투수성을 갖는 반면 염배제율이 감소하는 문제점이 있고, 건조온도가 150°C를 초과하면 폴리아미드 역삼투 복합막이 수축되어 막의 투수성이 현저하게 감소하므로 바람직하지 못하다. 또한 건조시간이 10초 미만이면 폴리아미드 역삼투 복합막 표면의 다관능성 3급 알콜아민 수용액이 충분히 건조되지 않아 막 성능 향상 효과가 빠지고, 또한 건조시간이 1시간을 초과하면 폴리아미드 역삼투 복합막이 수축될 수 있어 막의 투수성이 감소하는 단점이 있다. 따라서 고투수성 및 우수한 염배제율을 갖는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조을 위해 다관능성 3급 알콜아민으로 후처리를 행한 다음 건조단계를 실시할 경우 상기에서 제시한 본 발명의 건조 조건으로 막을 건조시키는 것이 본 발명의 보다 바람직한 예라 할 수 있다.

<44> 이상 살펴본 본 발명의 폴리아미드 역삼투 복합막은 다관능성 3급 알콜아민을 후처리제로 사용하고 또한 후처리 후 고온에서 건조하는 건조단계를 더욱 실시함으로써, 종래 여러 종류의 후처리제를 사용한 경우나 종래 여러 방법으로 후처리를 행한 경우에 비하여 보다 향상된 투수성과 염배제율을 갖는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조를 가능하게 한다.

<45> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용

이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.

<46> 1. 폴리아미드 역삼투 복합막 제조

<47> (실시예 1)

<48> 폴리술폰 용액을 부직포 상에 코팅한 후 상전이 방법에 의해 제조된 지지층을 2.0중량%의 1,3-페닐렌디아민(1,3-phenylenediamine, MPD)이 함유된 1차조 아민수용액에 1분간 침지하였다. 폴리술폰 지지층의 잉여 용액을 고무 롤러로 제거한 후 0.1중량%의 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC)를 포함하는 아이소파 C(Isopar C, Exxon사) 유기용액에 10초간 침지시킨 후 상온에서 건조하여 폴리아미드 역삼투막을 제조하였다. 후처리로서 10중량%의 N,N,N',N'-테트라키스(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylenediamine, THPEA)가 녹아있는 수용액에 제조된 역삼투복합막을 10분 놓안 침지한 다음 95°C 오븐에서 5분간 건조시켜 폴리아미드 역삼투복합막을 제조하였다.

<49> (비교예 1)

<50> 폴리술폰 지지체를 2.0중량% MPD를 포함하는 아민수용액에 침지시킨 후 지지체 표면에서 과량의 아민수용액을 제거한 후 0.1중량% TMC가 녹아 있는 프레온(FREON TF) 유기용액과 표면에서 10초간 계면증합을 진행시켜 폴리아미드 역삼투복합막을 제조하였다.

<51> (실시예 2 내지 5)

<52> 후처리제로 TKHPEA의 함량을 20~100중량% 범위에서 조정하여 실시예 1과 그 함량을 달리한 점 이외는 실시예 1과 동일한 제조 방법으로 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하였다. 실시예 2 내지 5 각각에 있어서, TKHPEA의 함량은 아래 표 1에 정리된 바와 같다.

<53> [표 1]

<54>

구분	TKHPEA (중량%)
실시예 2	20
실시예 3	30
실시예 4	50
실시예 5	100

<55> (실시예 6 내지 16)

<56> 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 폴리아미드 역삼투 복합막을 아래 표 2에 정리된 바와 같은 조건으로 진조시키는 공정을 더욱 실시하였다. 실시예 6 내지 16의 진조조건은 아래 표 2에 정리된 바와 같다.

<57> [표 2]

<58>

구분	진조 온도(°C)	진조 시간(분)
실시예 6	25	3
실시예 7	85	3
실시예 8	90	3
실시예 9	95	3
실시예 10	100	3
실시예 11	105	3
실시예 12	110	3
실시예 13	115	1
실시예 14	120	3
실시예 15	125	7
실시예 16	130	10

<59> (실시예 17 내지 18)

<60> 후처리제로 TKHPEA 대신 아래 표 3의 다관능성 3급 암纶아민을 사용하여 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하였다.

<61> [표 3]

<62>

구분	암纶아민
실시예 17	TKHEEA
실시예 18	PKHPDETA

<63> * 표 3에서 사용된 약이

<64> TKHEEA: N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine

<65> PKHPDETA: N,N,N',N'',N'''-pentakis(2-hydroxypropyl)diethylenetriamine

<66> (비교예 2)

<67> 미세다공성 폴리슬폰 지지체를 2.0중량% MPD, 2.0중량% 테트라메틸암모니움 하드록사이드(tetramethylammonium hydroxide, TMAH), 0.1중량% 소디움 도데실 벤질 설페이트(sodium dodecyl benzyl sulfonate, SDBS)를 포함하는 1차조 아민수용액에 2분간 침지시킨 후 과량의 아민수용액을 제거하였으며, 이후 0.05중량% TMC, 0.075중량% IPC가 녹아 있는 Isopar (Exxon사) 용액과 접촉시킨 후 95°C 오븐에서 6분간 건조시켜 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하였다.

<68> (비교예 3)

<69> 다공성 폴리슬폰 지지체를 1.6중량% MPD, 0.6중량% N,N,N'N'-테트라네틸-1,6-헥산디아민(N,N,N'N'-tetramethyl-1,6-hexanediamine, TMID), 0.06중량% 툴루엔슬포닉 산(toluenesulfonic acid, TSA)를 포함하는 아민수용액에 40초간 침지시

킨 후 과량의 아민수용액을 제거한 후 0.1중량% TMC가 녹아 있는 아니소파
C(Isopar, Exxon사) 유기용액과 지지체 표면에서 계면증합시켜 폴리아미드 역삼투
복합막을 제조하였다.

<70> (비교예 4)

<71> 다공성 폴리솔忿 지지체를 2.0중량% MPD, 2.3중량% CSA, 1.1중량% TEA, 2.0
중량% 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol, BE)를 포함하는 아민수용액에 40초간 침
지시킨 후 과량의 아민수용액을 제거한 후 0.1중량% TMC가 녹아 있는 Isopar
C(Exxon사) 유기용액과 표면에서 계면증합 진행 후 90°C에서 3분 30초간 건조시켜
폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하였다.

<72> (비교예 5)

<73> 제조된 FT-30(FilmTec사) 역산투 복합막을 100중량% 트리에탄올아민
(triethanolamine, TEA) 용액에 침지시켜 60°C에서 1시간동안 처리하는 후처리 단
계를 실시하여 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하였다.

<74> (실시예 19 내지 21)

<75> 비교예 2 내지 1와 동일한 방법으로 제조한 폴리아미드 역삼투 복합막을 후
처리로서 10중량%의 N,N,N',N'-테트라키스(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민
(N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxylpropyl)ethylene diamine, TKHPEA)가 녹아있는 수용
액에 10분 놓안 침지한 다음 95°C 오븐에서 5분간 건조시켜 폴리아미드 역삼투 복
합막을 제조하였다.

<76>

<77> 2. 폴리아미드 역삼투 복합막의 투수성과 염배제율 측정

<78> 상기 실시예 1 내지 20 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 폴리아미드 역삼투

복합막의 투수성과 염배제율을 2,000ppm NaCl 수용액을 사용하여 225psi 압력 하에
서 측정하고, 그 결과를 아래 표 4에 나타내었다.

<79> [표 4]

<80>

구분	투수량 ($L/m^2 hr$)	염배제율 (%)
비교예 1	36.4	98.5
실시예 1	71.0	98.1
실시예 2	74.2	98.6
실시예 3	74.3	98.3
실시예 4	75.2	96.8
실시예 5	74.5	98.0
실시예 6	80.5	92.3
실시예 7	73.5	98.7
실시예 8	78.2	99.1
실시예 9	75.9	97.8
실시예 10	74.7	96.9
실시예 11	76.7	98.2
실시예 12	76.0	99.0
실시예 13	77.1	98.1
실시예 14	76.8	98.0
실시예 15	77.7	98.2
실시예 16	74.5	98.4
실시예 17	76.8	97.9
실시예 18	74.4	98.2
비교예 2	31.2	99.7
실시예 19	69.3	98.3
비교예 3	66.1	97.0
실시예 20	77.3	97.0
비교예 4	62.9	99.0
실시예 21	79.5	97.3
비교예 5	62.4	91.1

<81> 상기 실시예 및 비교예에 따른 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 폴리아미드 역삼투 복합막은 투수량이 모두 $70 \text{ L/m}^2\text{hr}$ 을 상회하고 또한 염배제율도 90%를 월씬 웃도는 정도로 높게 나타났다. 따라서 본 발명의 폴리아미드 역삼투 복합막은 높은 투수성과 염배제율 모두를 요구하는 막 적용조건에 바람직하게 사용될 수 있다. 특히 본 발명의 실시예 1~18의 역삼투 복합막은 비교예 8에서 제시한 트리에탄올아민으로 막을 후처리한 다음 60°C에서 1시간동안 건조시켜 제조한 역삼투 복합막에 비하여 다관능성 3급 알콜아민으로 막을 후처리할 경우 투수량과 염배제율 모두가 상당한 차이를 보임을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<82> 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명의 폴리아미드 역삼투 복합막은 다관능성 3급 알콜아민을 후처리제로 사용하고 또한 후처리 후 고온에서 건조하는 건조단계를 더욱 실시함으로써, 종래 여러 종류의 후처리제를 사용한 경우나 종래 여러 방법으로 후처리를 행한 경우에 비하여 보다 향상된 투수성과 염배제율을 갖는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조를 가능하게 한다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

아민수용액과 아민반응성 화합물을 계면종합하여 폴리아미드 역삼투 복합막을 제조하는 방법에 있어서,

(a) 다관능성 방향족 아민 단량체를 포함하는 아민수용액과 아민반응성 화합물인 다관능성 아실할라이드 단량체를 포함하는 아민반응성 화합물의 유기용액을 다공성 지지체 표면에 접촉시켜 계면종합으로 활성층을 형성하는 단계; 및
(b) 상기 활성층 형성 후 다관능성 3급 알콜아민 0.1 내지 100중량%를 포함하는 수용액에 상기 계면종합으로 형성된 역삼투 복합막의 활성층을 접촉시켜 후처리하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 나관능성 방향족 아민 단량체는 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine), 1,3-페닐렌디아민(1,3-phenylenediamine), 2,5-디아미노톨루엔(2,5-diaminotoluene), 디페닐디아민(diphenyl diamine), 4-메톡시페닐렌디아민(4-methoxy-*m*-phenylenediamine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 아민반응성 화합물인 나관능성 아실할라이드는 트리메조일클로라이드(trimesoyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride) 및 이소트랄로일 클로라이드(isophthaloyl chloride)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

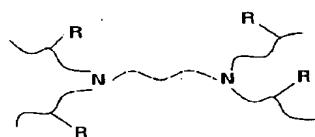
상기 다관능성 3급 알콜아민은 알콜 그룹이 치환된 탄화수소 결사슬을 갖는 3급 아민 그룹을 2개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 5】

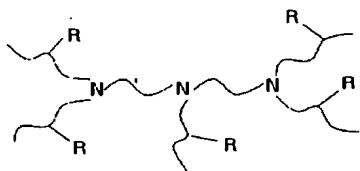
제1항에 있어서,

상기 나관능성 3급 알콜아민은 하기 화학식 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

[화학식 1]



【화학식 2】



(상기 화학식 1과 2에서, R은 알콜 그룹을 의미한다.)

【청구항 6】

제1항에 있어서,

다관능성 3급 알콜아민은 N,N,N',N'-테트라카스(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민(N,N,N'N'-tetrakis(2-hydroxyl propyl)ethylenediamine), N,N,N'N'-테트라카스(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine), N,N,N',N'',N'''-펜타카스(2-하이드록시프로필)디에틸렌트리아민(N,N,N',N'',N'''-pentakis(2-hydroxypropyl)diethylenetriamine), 및 2,2',2'',2'''-에틸렌디니트릴로테트라에탄올(2,2',2'',2'''-ethylenedinitrilotetraethanol)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 (b) 후처리단계에서 다관능성 3급 알콜아민의 함량이 1 내지 50중량%인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 후처리단계 후 역삼투 복합막을 건조시키는 단계를 녀외 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 역삼투 복합막의 건조조건은 85 내지 150°C에서 10초 내지 1 시간동안 건조시키는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 역삼투 복합막 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 따른 방법으로 제조된 폴리아미드 역삼투 복합막.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 17 March 2006 (17.03.2006)	To: LEE, Bong-jin 1610 Hyundai Venturetel, 642-1 Yeoksam 1-dong, Gangnam-gu Seoul 135-910 RÉPUBLIQUE DE CORÉE
Applicant's or agent's file reference OP050027_WJ	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/KR2005/004546	International filing date (day/month/year) 26 December 2005 (26.12.2005)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 September 2005 (20.09.2005)
Applicant WOONGJINCOWAY CO, LTD, et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. *(If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. *(If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
20 September 2005 (20.09.2005)	10-2005-0087305	KR	31 January 2006 (31.01.2006)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Carlos Roy - Gijsbertus Beijer Facsimile No. +41 22 740 14 35 Telephone No. +41 22 338 95 61
---	--